PAT-NO:

n - ,

JP402011294A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02011294 A

TITLE:

METAL COMPOSITION FOR JOINING CERAMIC

PUBN-DATE:

January 16, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SUZUKI, HIROBUMI

HOSHIZAKI, HIRONORI

KAGEYAMA, TERUTAKA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON DENSO CO LTD

N/A

APPL-NO:

JP63162798

APPL-DATE:

June 28, 1988

INT-CL (IPC): B23K035/32, C04B037/00 , C04B037/02 , C22C005/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a metal composition for joining a ceramic having

excellent joining strength, oxidation resistance and heat resistance

limiting component composition of the metal composition for joining the ceramic.

CONSTITUTION: The metal composition for joining the ceramic is composed of

89-11wt.% Pt and 11-89% Mo and MoSi<SB>2</SB>. At the time of using

composition to joining of the non-oxide series ceramic and the metal, as the

joined part having excellent joining strength, heat resistance and oxidation

resistance can be formed, this can be used to a ceramic heater and a ceramic

substrate. Further, by adding Mo, wettability and diffusability of a
metallized paste to the ceramic are improved and the joinability is
excellent,

because covalent bond is decomposed by catalyst action of Pt.

COPYRIGHT: (C) 1990, JPO&Japio

⑩日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-11294

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成2年(1990)1月16日

B 23 K 35/32 04 B 37/00

37/02

5/04

Z B 3 1 0 B 7728-4E 8317-4G

8317-4G

8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

60発明の名称

C 22 C

セラミツクス接合用金属組成物

20特 願 昭63-162798

22出 願 昭63(1988) 6月28日

個発 明 者 @発 明 者

木 鈴 星 峆 博 文 博 紀 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

日本電装株式会社内 日本電装株式会社内

@発 明 者 影 Щ 照 髙

宏

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

日本電装株式会社内

勿出 願 人

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

倒代 理 人 弁理士 大川

ØП

細

1. 発明の名称

セラミックス接合用金属組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 重量%でPt;89~11%と、Moおよ び/またはMoSiz:11~89%とからなること を特徴とするセラミックス接合用金匯組成物。
- (2) 重量%でP1;89~11%と、Moおよ び/またはMoSiz;11~89%とからなる混合 物にさらにNi-Cr混合物および/またはMo-Si混合物を20重風%以下を混合したことを特 敬とするセラミックス接合用金属組成物。

3. 発明の詳細を設用

[産業上の利用分野]

本発明は、非酸化物系セラミックスと金属、ま たは非酸化物系セラミックス同志を接合するセラ ミックス接合用金属組成物に関し、セラミックタ ーポロータとシャフトの接合、セラミックヒータ と電極の接合、非酸化物系セラミックス基板上へ の導電路の形成等に有効に用いられるものである。

[従来の技術]

一般にセラミックスは金属に比べ強度、耐熱性、 耐食性にすぐれ、中でも窒化珪素、炭化珪素等を。 はじめとする非酸化物系セラミックスは上記特性 に加えて耐熱衝撃性も高いため近年その店用が広 く期待されている。その一例として、TiN-Si aNa系複合非酸化物系セラミックヒータ、SiC、 AIN等の高熱伝導性セラミック基板がある。こ れらセラミックヒータやセラミック基板において は、ヒータへの電極の接続、基板上への導電路の 形成のために、非酸化物系セラミックスと金属と の間に強固で耐酸化性に優れた接合部を形成する ことが不可欠である。

また、セラミックスは金属に比べ加工が困難で あり、セラミック店用部品であっても金属で良い 部分は加工性にすぐれ安価な金属で構成し、セラ ミック部材との接合によってセラミック店用部品 を構成するのが有利であり、同様に強度の優れた 接合部の形成を必要とする。

一般に上記のような金属とセラミックスの接合

は、セラミック材の耐熱性、強度等の特性を生か した場所に使用されるため、接合部には高い耐熱 性、接合強度、導電性および耐酸化性が要求され る。

従来、セラミックスのメタライズ用あるいはろう付け用の組成物としては、特開昭61-48493号公報の発明と、特開昭61-291939号公報の発明は、オース・カンの外なくともの発明はタングステン、モリブデン、マンガンの少なくとも一種をしたいのであり、後者の発明は少なくともPt、Pd、Rh、「r、Ru、Osとで構成される第1の選移金属群から選ばれた1以上の金属を含み、さらに必要に応じてB、Cuとで構成される第2の選移金属群から選ばれた1以上の金属を含み、さらに必要に応じてB、C、Si、Pとで構成される第3の元素群から選ばれた1以上の元素を含んでなるものである。
[発明が解決しようとする課題]

特開昭61-48493号公報の発明は、高融

弱く、強度、耐熱性および導電性が不十分であることに鑑みてなされたもので、この発明によればセラミックスと金属、またはセラミックスどうしの接合における接合部の接合強度、耐熱性、導電性に優れたろう材やメタライズ金属組成物を提供するものである。

しかしながら、非酸化物系セラミックスの接合 川金属組成物においても、後者の発明よりも更に 接合強度、耐熱性、耐熱衝撃性を向上すれば、そ の応用範囲が苦しく拡大することが予想される。

本発明は非酸化物系セラミックスの接合用金属和成物の前記のごとき問題点に鑑みてなされたものであって、従来の接合部に比べて非酸化物系セラミックスとの付着強度が大きく、耐酸化性、耐熱衝撃性に優れたメタライズ層が形成できるセラミックス接合用金属和成物を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明のセラミックス接合用金属組成物は、重量%でP1:89~11%と、Moおよび/または

点金既法であって、メタライジング層を形成した 後Niめっきを施し、ろう材を使用して金属を接合するものである。この発明はアルミナ等酸化物 系セラミックスのメタライズ法として一般に用い られているMo-Mn法に改良を加えたものである。 つまり、Mo-Mn法により形成されたメタライズ 層は、次工程でリードピンをA8ろう付けするの が困難であるため、A8ろうとの濡れ性を改良す る目的でPt、Pdを含有させたものである。しか しながら、この方法は主として酸化物系セラミックス(Si,N·、TiN、TiC、Si で発)への適用は困難である。

特開昭61-291939号公報の発明は、金 国和成物をソルダとして用いるものであり、この ソルダをセラミックスと金属等の間に入れ、加然 処理して接合する方法に関する。この発明は、従 来の非酸化物系セラミックスのソルダ用金属組成 物が、セラミックス材料との濡れ性が悪いためセ ラミックスと金属組成物との接合面の接合強度が

MoSiz:11~89%とからなることを要旨とするものである。さらに、接合部の耐酸化性と金属のろう付けを改善するため、前記金属組成物にNi-Cr混合物および/またはMo-Si混合物を20重量%以下を混合したことを要旨とするものである。

[作用]

発明者等は前記目的を達成するため、セラミックスと金属和成物の無脚限の相対関係、濡れ性、界面反応等について就意研究を重ねた。その結果、Piが濡れ性に改善に寄与し、MoSizが無脚限の適切な相対関係の維持に役立つこと、およびMoを添加することによりメタライズペーストのセラミックへの濡れ性、拡散性を向上できることを知見すると共に、Ni-Crの添加により拡散層が形成されることを見出だして本発明を完成するに至った。

本発明の作用を原理的に説明すると、例えば登 化珪素のような非酸化物系のセラミックスは一般 に強固な共有結合を持っており、他の物質と結合 するためにはこの共有結合を切断しなければ接合材の十分な融合が起こらず、接着強度が上がらない。本発明においてはPtが先ず非酸化物系セラミックスの共有結合に対して触媒的に働き、この共有結合を切断する役割をする。然る後、Mo、Ni、Cr等が接合用ろう材金属の母体となり、この金属が共有結合が切れ分解した非酸化物中に拡散し、放置を形づくる。

本発明でPtの組成範囲を重量%で89~11 %としたのは、Ptが11%以下ではセラミックスと金属組成物は全く濡れず、Ptによるセラミックスの分解が十分に起こらず、接合が十分に起こらないからであり、Ptが90%を越えるとセラミックスの一部が分解して濡れは起きるものの、金属との接合を分担する母体金属がおこり、接合することが困難になるためである。

また、本発明でPtおよびMoSi,混合物に対し Ni-CrおよびMo-Si混合物を20重量%以下 混合するのは、セラミックスのメタライズ面に対

これとは別にPtとMoSizをろう材元素として、第1表に示した割合で配合し、ブチル・カルビトール・アセテート等有機パインダーを混合し、メタライズペーストを調製した。次に先に調製した彼接合用セラミックス試験片をアセトンで超音波洗浄した後、メタライズペーストを放接合用セラミックス試験片の上に0.5~1 ag/mm1の割合で進布し、80~120℃で乾燥した。続いてこれを10~17 orr以下の減圧で、1200℃で1

する金属のろう付け性を改善するためであり、さらにMoSizのセラミックスへの接合性を良好にするためである。

本発明の金属組成物は有機パインダーと共に混練して用いる。イズペーストとして用いる。クライズペーストとも系を見かれて、AIN、Si,N・Torr)で1 1 5 0 ~ 1 4 0 0 でののでであるとしてが、できまれたが、できまれている。

[実施例]

(実施例1)

平均粒径 0.8 μ m の 20 化 注素、 平均粒径 0.5 μ m の 20 化チタンの 所要量を 秤量 し、 20 化 注素 4 1 mo 1 % 、 20 化 チタン 5 5 . 4 mo 1 % の 組成 の 混合

○分間熱処理を行った。このようにしてメタライズした表面の状態および850℃で100時間の 炉内放置前後の抵抗値変化を測定した結果を第1 表に併せて示した。

なお、第1表においてNo. 6~10はPt-MoSiz混合物(Pt:MoSiz=70:30重量%)に第3成分として、Ni-Cr混合物(Ni:Cr=83:17重量%)を添加したものである。このNi-Cr混合物の添加によりセラミックメタライズ面に対する金属のろう付け(Niろう付け)性が改善される。また、No. 11~15はMoSizのセラミックスへの接合性を良好にするために、Pt-MoSiz混合物(Pt:MoSiz=70:30重量%)にMo-Siz混合物(Mo:Si=33.3:66.6 ool%)添加したものである。また、No. 15~20は、Ni-Cr混合物とMo-Si混合物の両方を添加したものである。

なお、第1表において接合性は、接合部の良好なものは○、接合部が凝集したものは△、接合部に剥がれを生じたものは×で示した。

	机定		×	0	0	0	×	0	0	0	0	×	0	0	0	×	×	0	0	0	0	×	}
	耐酸化性	850°C×1008r	131	121	125	135	1	139	141	150	150	170	108	107	104	131	130	135	135	139	142	145	
	が	初期抵抗	9 8	84	9.4	86	1	105	108	122			8 0	8.7	8.5	125	128	98	102	102	110	131	
帐	接合性		V	0	0	0	×	0	0	0	0	٥	0	0	0	٥	٥	0	0	0	0	٥	ندا
1	(Mo-Si											5	10	1.5	2.0	2.5	2.5	5	7.5	1.0	12.5	×・・・悪ない
鯸	分(重量%	Ni-Cr						5	10	1.5	2 0	2.5						2.5	5	7.5	1.0	12.5	· · 被無 · ·
	配合成	MoSiz	1.0	3.0	5.0	7.0	0.6	28.5		25.5	2.4		28.5	2.7	25.5	2.4	22.5	28.5		25.5	2.4	22.5	・戾奸、△
		Pt	9.0	7.0	5.0	3.0	10	6.6.5	63	5.65	9 5	52.5	66.5	63	59.5	9 5	52.5	66.5	m	59.5	ı	52.5	接合性:〇一
	其和	, N	1	2	٣	4	2	9	7	8	6	10	-	12	13	14	15	16	17	18	19	20	Œ

第1表からPt90%およびMoSi:10%を含有する比較例であるNo.1はMoSi:が少ないためMoSi:が均一に流れず接合部が凝集し、良好な結果が得られなかった。また、Pt10%およびMoSi:90%を含有する比較例であるNo.5はPtが少ないためセラミックスの分解が不十分で接合が不可能で剥がれてしまった。これに対してPtおよびMoSi:を本発明の組成範囲で含有する本発明例であるNo.2~5はいずれも良好な接合部が得られると共に接合部の耐酸化性も優れていた。

Ni-Cr混合物を含有するNo.6~10については、Ni-Cr混合物を25%含有する比較例であるNo.10では、拡散物の量が多すぎて接合部の表面が凝集し良好な結果が得られなかったのに対し、本発明の組成範囲でNi-Cr混合物を含有するNo.6~9はいずれも良好な接合部が得られかつ接合部の耐酸化性も優れたものであった。

次に、Mo-Si混合物を含有するNo. 11~

15については、Mo-Si混合物を25%含有する比較例であるNo. 14、15では、Ptに比べて拡散物の量が多いため接合部が凝集し良好な結果が得られなかったのに対し、Mo-Si混合物の含有量が20%以下であるNo. 11~13はいずれも良好な接合部が得られかつ接合部の耐酸化性も優れたものであった。

Ni-Cr混合物およびMo-Si混合物を含有するNo. 16~20については、Ni-Cr混合物およびMo-Si混合物の合計を25%含有する比較例であるNo. 20では、同様に接合部が凝集し良好な結果が得られなかったのに対し、本発明例であるNo. 16~19はいずれも良好な接合部が得られかつ接合部の耐酸化性も優れたものであった。

(実施例2)

次に本発明の金属組成物による接合構造をヒータ電極部として使用する場合の耐熱性、耐熱衝撃性を測定するために、前記実施例1で調製したTiN-Si,N、系複合セラミック焼結体を第1図に

示すような形のセラミックヒータ4に加工し、両端の電極部4 a を、第 1 表 N o . 7 のメタライズ和 成のメタライズペーストを用いメタライズを行い、そのメタライズ面に金属電極(材質 N i 、コバール、S U S 等) 5 を、N i ろう(B N i 3)を用い 1 0 5 0 ℃ 1 0 分間熱処理することで、セラミックヒータ4の上に接合し、電極供給部を形成した。

このセラミックヒータについて第2表に示した 試験条件で耐久試験を行った。なお、抵抗R A は、 第2図に示したようにセラミックヒータ4の両端 の電極部4a、4aの間の抵抗、抵抗R。電極5、5間 の抵抗である。耐久試験は初期抵抗R A、R B、 R。に対してNo. 1~4の各種の試験を行いR A、R B、R Cの低抗値の変化を弱定したので ある。ここでNo. 1の試験条件は、850での 別内に200時間放置するもの、No. 2はセラ ミックヒータ4に31Aの電流を連続通電し、か の炉内雰囲気を850℃にした場合の200時間 経過後のもの、No. 3は常温においてセラミッ クヒータに35Aの電流を60秒間通電の後12 0秒間遮断するサイクルを繰り返した場合の20 0時間経過後のもの、No. 4は560℃の炉内 でセラミックヒータ4の38Aの電流を30秒通 電の後150秒間遮断するサイクルを繰り返した 場合の200時間経過後のものである。なお、No. 1~4の実験での雰囲気は大気中である。

(以下余白)

c	亦	2	表	
試験	接合部	R .	Rв	R c
条件	温度℃	(Ω)	(Ω)	(Ω)
וטן תוד		0.20~	0.012~	0.17~
		0.25	0.015	0.22
1	850	0.20~	0.012~	0.18~
		0.26	0.18	0.23
2	850	0.21~	0.014~	0.18~
		0.27	0.018	0.23
3	120~	0.21~	0.014~	0.19~
	500	0.27	0.019	0.24
4	580~	0.23~	0.015~	0.20~
	800	0.28	0.02	0.24

第2表の結果より明らかなごとく、抵抗値RA、Rs、Rcは殆ど変化しておらず本発明のヒータ 電極部の耐熱性および耐熱衝撃性が極めて高いことが確認された。これに対して従来より知られている方法には、例えばセラミックヒータ面上に無理解Niめっきを施してAgろうで電極を接合するという方法、またはMo-Mnペーストの焼き付け

によりメタライズ面を形成し、電極金属を接合する方法等があるが、いずれの場合も耐然性に乏しく、このような高温条件下では酸化によるメタライズ部の剥がれおよび局部的に抵抗値が上昇して通電不能となる。

(災施例3)

実施例1の第1表に示したメタライズ用金属組成物は、接合用ろう材としても応用できる。第2回に示すように、実施例1で調製したTiN-SiュN・系複合セラミック焼結休1の上に第3表に示す組成のペーストを接合用ろう材3として塗布し、その上に材質がNi、コパール、SUS等からなる金属2を置き、80~120℃で乾燥後、10つ下ので以下の減圧下で1200℃で10分間無処理し、良好な接合体を得ることができた。

次に本実施例で接合した接合体の接合強度を測定するため、セラミック焼結体 1 を固定し金属 2 を回転させる方向に力を加え、接合面の破断に至る最大トルクを測定して結果を第3表に示した。

(以下余白)

	接合部最大回転	F1/2 (kg-cm)	3.2	3.5	28	3.0	2.5	3.5	
ĸ		Mo-Si					10	5	
n	分(重量%)	Ni-Cr				10		5	
£	中田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田	MoSiz	3.0	5.0	7.0	2.7	2.7	2.7	
		Đ.	7.0	5.0	3.0	63	63	63	
	試和	No.	2.1	2.2	23	24	2.5	26	

第3表の結果より、接合部の破断の至る最大回転トルクは、25~35kg-cmであって、いずれの場合も十分な接合部の強度が得られることが確認された。

(実施例4)

本発明のセラミック接合用金属組成物は、被接合用セラミックスして先の実施例で示したTiN-SinN。系複合セラミックス以外の非酸化物系セラミックスに関しても有効である。第4表に示す非酸化物系セラミックスを被接合用セセミックスとし、実施例3と同じ方法でそれぞれの接合の公立とが確し、ず4表に示した。第4表のおより、本発明のセラミックス全般に有効であることが確認された。

(以下余白)

接合部最大回	1 1 1 2 (kg - cm	3.2	3.5	45	3.5	न ११० ५	2.0	4以05
按合温度	(Ω)	1200	1200	1250	1200	1000	1000	1250
被称	御	タングステン	コバール	モリブデン	コバール	タングステン	コバール	コバール
被称	セラミックス	SisNe	TiN	Sic	Tic	WC	B,C	TiB,
其	° Z	2.7	28	2.9	3.0	3.1	3.2	33

原思

(実施例5)

(以下余白)

	接合部3点曲げ	強度(kg/mm²)	23	18	2.5	2.7	24	3.1	2.0
(接合温度	(5)	1200	1200	1250	1200	1200	1150	1300
`	被接合	セラミック(B)	Si,N,	TiN	Sic	Z :-	Tic	wc	TiB;
•	被按合	セラミック(A) セラミック(B)	Si,N.	Si,N,	Sic	TiN	T:N	Si,N,	SisN
	妖	Z o.	34	3 5	36	3.7	3.8	9.8	40

第5表の結果より明らかなように、いずれの場合も良好な結合強度の接合部を得ることができて、 本発明の効果が確認された。

(実施例6)

本発明のセラミックス接合用金属組成物においては、第2成分としてMoSi.だけでなくMoを使用することができる。第6表に示す組成のMoを 添加したメタライズペーストを調製し、実施例1 と同様の試験を行い、結果を第6表に示した。

(以下命白)

	鷙		×	0	O	O	×	×	O	O	0	×	×	₹	×
	化性	850°C×100Hr	۷	0	0	0	×		0	0	0	×	×	٧	20%以上
	耐酸	800°C×100Hr	٥	0	0	0	Δ		0	0	0	٧	0	0	٠. ۵.
联	接合性		٧	0	0	0	٧	٥	0	0	0	٥	0	0	10~20%
9		ပံ						6	7	5	er.	1	6	7	.0.1
栎	(※喜專)	ž						45	35	2.5	15	2	45	35	耐酸化性の評価は、抵抗上昇が10%以内・
\-	联升	Mo	1 0	3.0	20	0.2	06	10	3.0	20	7.0	0 6			抗上昇が1
	围	۵											10		評価は、既
		Pt.	06	2.0	5.0	3.0	10	36	28	20	1 2	4	36	58	耐酸化性の
	異な	ŝ	4 1	42	43	44	45	46	47	4 8	49	20	5.1	52	紐

第6表に示したように、Moを添加した本実施例においても実施例1とほぼ同様の結果が得られることが確認された。このように、Moを添加することにより、メタライズベーストのセラミックスの濡れ性、拡散性が向上できる。これは、非酸化物系セラミックスが分解してセラミックス内部に残留した成分とMoが化合物を形成するためと考えられる。

なお、No. 5 1 は Moの代わりに一般的に融点 降下剤、満れ性改善のために用いられる P を添加 したものであり、No. 5 2 は何も添加しないも のを比較例として示した。No. 5 1 および No. 5 2 共に 8 0 0 ℃の耐熱性は良好であるが、8 5 0 ℃になると耐酸化性が低下してメタライズ部の 酸化による抵抗上昇が大きくなる。

また、本発明ではメタライズペーストにMoSi zというセラミックス成分を含んでいるため、耐 酸化性を向上し、また金属に比べ無助張が小さく (被接合セラミックス: 4~5×10⁻⁶、MoSi₂: 8×10⁻⁶、Ni-Cr: 15×10⁻⁶)金属との中 間の値をとるため、非酸化物系セラミックスと金属との接合用メタライズとした場合には、中間緩 質材として働く。

本発明のセラミックス接合用金属組成物はセラミックスの接合用のメタライズ用組成物として用いられるだけでなく、接合用の金属ろうとしても 有効に用いられる。さらに、非酸化物系セラミックスと金属の接合ばかりでなく、非酸化物系セラミックス同志の接合にも効果的である。

[発明の効果]

本発明のセラミックス接合用金属組成物は、以

上説明したように、非酸化物系セラミックスと金度、耐機合用のペーストとして用いられ、接合部を形成することができる。このように本発明のセラミックス接合用金属相成物は、非酸化物系セラミックスと金属との間に強固で耐酸化性に優れた接ータを形成することができるので、セラミック接続・セラミックを扱い、ヒータへの電極の接続の形成のために極めて有用なものである。

さらに、本発明の場合MoSinというセラミックス成分を金属成分中に分散したため、接合部とセラミックスとの適切な熱劇張係数の相対関係が保たれる。そのため、接合強度の優れた接合部を形成できる。また、Moを添加することにより、メタライズペーストのセラミックへの漏れ性、拡散性を向上でき、Ptの触媒作用により共有結合を分解するので接合性が極めて優れたものである。従来方法では、セラミックスと金属を接合する

際には、メタライズ層形成工程と形成したメタラ

イズ層へ金属をろう着けする工程とを必要としたが、本発明のセラミックス接合用金属組成物を金属ろう材として使用する場合は、この2つの工程が一度に出来るためセラミックスと金属の接合を極めて簡略化することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1 図は本発明のセラミックス接合用金属組成物を用いて形成したセラミックヒータと金属電極の接合部の耐久試験片の構造を説明する模式図、第2 図は本発明のセラミックス接合用金属組成物を用いた接合試験片の構造を説明する模式図、第3 図は本発明のセラミックス同志の接合試験片の構造を説明する模式図、第4 図は第3 図の試験片の3 点曲げ強度試験の方法を説明する模式図である。

1・・・セラミックス焼結体、2・・・金属、
 3・・・接合用ろう材、4・・・セラミックヒータ、5・・・金属電優、6 および7・・・接合用セラミックス試験片、8・・・クロスヘッド。

